



# 電子回折によるナノ粒子の規則度評価法とL1<sub>0</sub>構造規則合金への応用

著者	宮? 孝道
号	3384
発行年	2004
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8656">http://hdl.handle.net/10097/8656</a>

	みやざき たかみち
氏 名	宮 崎 孝 道
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	電子回折によるナノ粒子の規則度評価法と L1 <sub>0</sub> 構造規則合金への応用
指 導 教 員	東北大学教授 島田 寛
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 島田 寛 (多元物質科学研究所) 東北大学教授 梶谷 剛 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 進藤 大輔 (多元物質科学研究所) 東北大学助教授 北上 修 (多元物質科学研究所)

## 論 文 内 容 要 旨

(Pt, Ir) -M (M = Cr, Mn, Fe, Co) 系の規則合金は、その結晶構造や組成 (Pt/M = 1 : L1<sub>0</sub> 構造, Pt/M = 3 : L1<sub>2</sub> 構造) により非常に多様な磁性を示すため、これらの材料を積極的に電子機器の構成要素に利用しようという研究開発が注目されている。なかでも、L1<sub>0</sub> FePt は高い磁気異方性エネルギーを有することからナノサイズの粒子でも磁化の熱擾乱の影響が少ないため、超高密度記録メディアの新材料に活かそうという動きが近年世界的に活発化してきている。そして、超高密度記録メディアに必要なナノ粒子の規則配列や磁化容易軸の配向制御等の研究課題が多く研究者によって進められてきた。しかし、それらの研究の中で深刻な問題として浮かびあがってきたのが、L1<sub>0</sub> 規則構造では粒子サイズの低減に伴い、L1<sub>0</sub> 規則格子構造への規則化が抑制されるという現象 (粒子サイズ効果) である。L1<sub>0</sub> FePt の高い磁気異方性は L1<sub>0</sub> 規則格子構造を起源としており、規則度が下がれば磁気異方性も低下する。規則化の粒子サイズ効果の問題は、磁気メディアをはじめ様々な応用に係わる本質的な問題であるにも拘わらず、規則化に及ぼすサイズ効果や規則化に必要な臨界サイズに関して定量性のある厳密な実験は殆ど報告されていなかった。こうした状況を踏まえ、本研究では、Pt - M (M = Cr, Mn, Fe, Co) の規則合金ナノ粒子の規則度を定量的に評価する手法の確立を目的として研究を開始し、その評価法を用いて FePt ナノ粒子の規則度のサイズ依存性、限界サイズを明らかにすることを目標とした。この目標のためにナノ粒子の規則状態を調べる方法として、① 規則格子反射からの暗視野像を利用したナノサイズ粒子の規則状態評価、② 一個一個のナノ粒子の電子回折図形測定と規則度の定量評価という二つのアプローチをとった。この二つの

方法により FePt ナノ粒子の規則状態を定量的に評価する際には、第一にそれに適した以下の要求を満たす電子顕微鏡観察試料を作製する必要があった。① 粒子毎の回折条件が一定であるような高配向 L1<sub>0</sub> FePt ナノ粒子構造、② ナノ粒子構造に於いて隣接粒子が良好に分離されていること、③ FePt 粒子の構造変質をさせないように単結晶基板を完全に除去できるということである。検討の結果、FePt を高いスパッタガス圧力で MgO(100)単結晶上に成膜することにより、バリエーションを含まないエピタキシャル L1<sub>0</sub> FePt(001) 微粒子膜の作製が可能であった。さらに、リン酸主成分の溶液により MgO 基板を溶解除去する方法は、イオンミリングによる薄片化法とは異なり、FePt の試料変質やダメージを全く引き起こさない電子顕微鏡試料作製法であるという事実が明らかになり、上記三つの要件を満たす観察試料の作製が可能であった。本研究では、このようにして作製した電子顕微鏡観察用試料を用いて、FePt 粒子の規則化に及ぼすサイズの影響について検討した。

#### (I) 暗視野像を利用した規則状態評価

規則化の臨界サイズを定量的に知るために、規則格子反射で結像した暗視野像より一個一個の FePt ナノ粒子の規則状態を調べた。この観察を実行する上で、高コントラストの暗視野像を得るために、どの電子線の入射方位（晶帯軸方位）を選択すべきか、選択した晶帯軸方位のどの規則格子反射から暗視野像を結像すべきか、更に晶帯軸方位からのずれが暗視野像のコントラストにどのような影響を与えるのか、などの問題があった。何故なら、電子回折では各回折線の強度は試料厚さ、試料傾斜角（晶帯軸方位およびその方位からのずれ）、結晶構造（規則度、格子定数、原子散乱能）などにより強い影響を受けるからである。そこで、低指数面に対する垂直入射（[001]晶帯軸方位）や一軸励起の晶帯軸方位（ $[\bar{1}16]$ 晶帯軸方位）を対象に、マルチスライス法による電子回折強度計算を行い、規則格子反射の回折強度や晶帯軸方位からのずれの影響を調べた。そして適切な晶帯軸方位を明らか

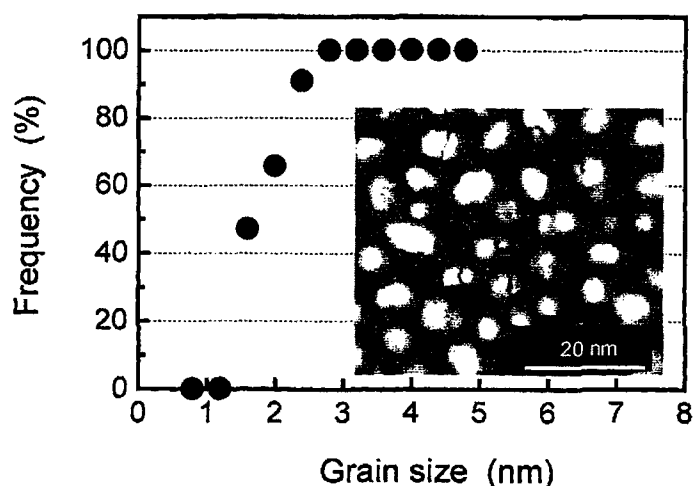


図1 規則化 FePt 粒子の存在確率の粒子サイズ依存性。挿入図は $[\bar{1}16]$ 晶帯軸方位における 110 回折から結像した暗視野像。

にし、その条件の下に規則化に及ぼす粒子サイズに影響について検討した。その結果、[001]晶帯軸方位では、結晶方位の僅かなズレが存在しても規則格子反射強度は大きく変化し、暗視野像のコントラストは著しく低下する。それに対して、一軸励起の晶帯軸方位に変更することにより規則格子反射が強調され、更に晶帯軸方位からのズレの影響を顕著に低減できることがわかった。そして、一軸励起晶帯軸方位における110回折暗視野像(図1挿入図)を繰り返し、各粒子の規則化の有無を粒子サイズに対してプロットすることにより、粒子サイズに対する規則化の確率分布を調べた。規則化した粒子の存在確率の粒子サイズ依存性を図1に示す。この図より、粒子サイズ  $D \geq 3 \text{ nm}$  の FePt ナノ粒子は全て規則化する。一方、 $D < 3 \text{ nm}$  になると規則化粒子の存在確率は急激に低下し、 $D \leq 1.5 \text{ nm}$  では全く規則化しなくなることが明らかになった。つまり FePt における規則化のための臨界サイズは  $1.5 \text{ nm}$  程度であることが確かめられた。以上のように、規則格子反射暗視野像観察を利用したナノサイズ FePt 粒子の規則状態の識別法を確立することができた。この手法をもとに、サイズに依存した規則化粒子の存在確率および不規則/規則変態の臨界サイズを初めて明らかにすることができた。

## (II) 電子回折によるナノ粒子の規則度評価

暗視野像を用いる方法では、一個一個の FePt ナノ粒子の規則度を定量的に評価することはできない。そこで、ナノサイズ電子ビームを用いて一個一個の粒子からの電子回折をイメージングプレートにて観測し、その規則格子反射と基本格子反射の回折強度比から規則度を求めることを試みた。しかしながら、回折強度比から規則度を定量的に評価するためには、多くの課題を克服しなければならない。もっとも大きな問題は、電子回折では電子と静電ポテンシャルとの相互作用が強いので、回折強度比が試料膜厚や晶帯軸方位からの電子線入射方向のずれにより大きく変化することである。そのため、回折強度比と試料膜厚の関係を較正することや、適切な晶帯軸方位の選定といったことが極めて重要になる。本研究では、ナノビーム電子回折の回折強度比から規則度を定量評価する際の問題を明らかにし、それらを解決することにより精度の高い規則度の評価法を確立することを試みた。そしてその評価法に基づき、FePt の規則度の粒子サイズ依存性を厳密に定量評価した。電子回折によるナノ粒子の規則度評価には、動力学的回折効果を厳密に取り込んだマルチスライス法を用いた計算機シミュレーションによって試料厚に対する回折強度比を計算し、実験結果と比較することで規則度を決定した。上記したように、110回折を励起する晶帯軸方位にすれば、晶帯軸方位からのずれの影響を軽減できる。そこで、一軸励起条件として $[\bar{1}16]$ 晶帯軸方位の場合について検討した。電子回折強度の計算機シミュレーションの結果、一軸励起の晶帯軸方位では、

回折強度比は晶帯軸からのずれによる影響を殆ど受けず、ナノビーム電子回折における電子線収束角 (10 mrad) が回折強度比に殆ど影響を与えないことがわかった。さらに、広い膜厚範囲にわたり規則度と回折強度比の校正曲線を得ることができた。ナノビーム電子回折における回折強度比をもとに、回折強度比と規則度の校正曲線上で一個一個 FePt ナノ粒子の規則度を決定した。図 2 には、上記の方法により求めた一個一個 FePt ナノ

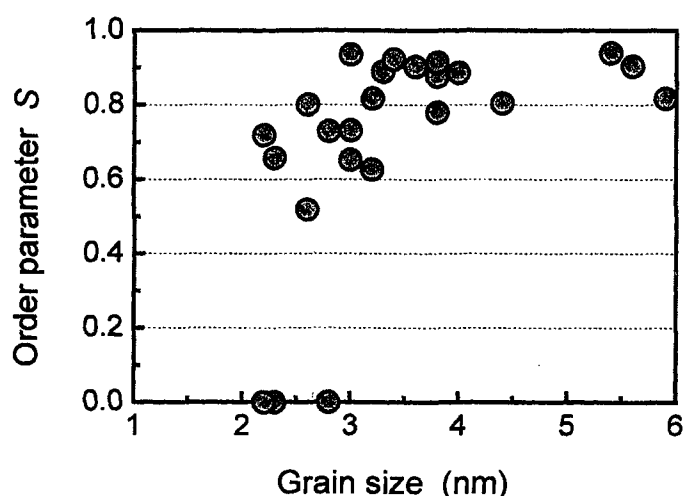


図 2 L1<sub>0</sub> FePt ナノ粒子の規則度の粒子サイズ依存性。

粒子に対応する規則度をプロットしている。この図から明らかなように、粒径  $D > 3 \text{ nm}$  では高い規則状態 ( $S \sim 0.85$ ) を維持している。ちなみに本研究で作製した FePt 試料の組成は 42 at.%Pt であり、等量組成から  $\Delta = 8\%$  ずれている。このような組成ズレのある FePt 合金が L1<sub>0</sub> 相に規則化したとすれば、その規則度は最高  $S = 1 - 2 \times \Delta / 100 = 0.84$  となる。つまり、図 2 の  $D > 3 \text{ nm}$  領域に於ける  $S \sim 0.85$  という規則度はほぼフルオーダーに近い状態に相当する。このように粒子サイズが大きければ理想に近い規則状態を取るが、粒子サイズが減少していくと  $D \sim 3 \text{ nm}$  付近で規則度は急激に低下し、 $D < 2 \text{ nm}$  では完全に不規則状態に変わる。これまでの一連の結果は、L1<sub>0</sub> FePt の規則度のサイズ依存性は確実に存在し、その臨界サイズが  $D \sim 2 \text{ nm}$  であることを示している。この臨界サイズは、暗視野像観察から求めた値と良好に一致している。磁気記録媒体への応用という観点からこのサイズ効果を見ると、FePt の実用的粒子サイズは 4 nm 程度であり、今回明らかになった臨界サイズよりも大きいので、精度の高い粒径制御さえ行うことができれば、サイズ効果の問題は回避できるものと考えられる。

以上、これまでの試料全体の平均情報から得られた規則度を求める評価方法とは違い、本研究では電子回折強度比によって FePt 粒子一個一個の規則状態を定量的に評価することができた。その結果、規則度の粒子サイズ依存性と規則化に必要な臨界サイズを定量的に明らかにすることができた。本研究の成果は、この手法が FePt 合金に限らず、(Pt, Ir)-M (M = Cr, Mn, Fe, Co) 系の規則合金のナノ構造解析に応用できる可能性を示すものである。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、ナノメートルサイズ合金微粒子の規則状態を電子回折により定量評価する手法を確立し、それを用いて重要な機能磁性材料である  $L1_0$  構造 FePt 合金微粒子の規則状態に及ぼすサイズの影響を定量的に明らかにすることを目的としている。本論文における研究成果は次の 3 点に要約される。

- (1) 電子回折において、注目する規則格子反射を含む系統反射を選択的に励起できる晶帯軸方位を選択することにより、試料厚や結晶軸方位に分散がある場合にも、高コントラストな規則格子反射暗視野像を容易に観察することができ、この暗視野像から個々の粒子の規則化の有無を判別することが可能であることを示した。
- (2) 直径 1 nm 程度の電子ビームを 1 個 1 個の粒子に照射して得られた回折図形において、規則格子反射と基本格子反射の強度比から各粒子の規則度を決定することができる。その際、注目する規則格子反射を含む系統反射を選択的に励起できる晶帯軸方位を選択することにより、僅かな晶帯軸方位のズレに影響を受けにくい信頼性の高い強度比測定を行なうことが可能である。この回折強度比測定結果と動力学回折シミュレーションとの照合により、1 個 1 個の粒子の規則度を定量的に評価できることを示した。
- (3) 本研究で開発した上記 2 つの方法を利用して、 $L1_0$  構造 FePt 粒子の規則度に及ぼす粒子サイズ  $D$  の影響について定量評価を行った。その結果、 $D \geq 3$  nm に於いて粒子はほぼ理想的に規則化しているが、 $D < 3$  nm より規則度は急激に低下して、 $D \leq 2$  nm で全く規則化しなくなることが明らかになった。つまり熱力学計算から予想されるように、 $L1_0$  構造 FePt 粒子の規則度には確実にサイズ依存性があり、規則化するための臨界サイズが約 2 nm であることを初めて定量的に実証することができた。

以上のナノ粒子の規則度評価法は、上記 L1<sub>0</sub> 構造 FePt 合金にとどまらず、その他の多くの規則合金にも幅広い適用が可能であり、L1<sub>0</sub> 構造 FePt 規則度のサイズ依存性を初めて明確に実証した成果と共に、本論文が学術上及び工学応用上での寄与するところは非常に大きい。 よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。